

**(54) MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC RESIN POWDER**

(11) 60-127311 (A) (43) 8.7.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-234677 (22) 12.1983  
 (71) MITSUBISHI RAYON K.K. (72) TERUHIKO SUGIMORI(3)  
 (51) Int. Cl. C08F279/04, C08F6/22, C08J3/16

**PURPOSE:** To attempt to reduce both operating cost of the equipment and its construction cost along with obtaining, in liquid medium, any size of titled power of good properties, by delivering ABS resin latex through nozzle into coagulating solution at specific temperature.

**CONSTITUTION:** The objective power can be obtained by delivering (A) latex of the thermoplastic resin with butadiene, styrene and acrylonitrile as the monomer components totalling 90wt% or more through nozzle having many capillaries into coagulating solution at 40~88°C (e.g. aqueous solution of sulfuric acid). Said capillaries are preferably made of stainless steel.

**(54) MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC RESIN POWDER**

(11) 60-127312 (A) (43) 8.7.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-234676 (22) 13.12.1983  
 (71) MITSUBISHI RAYON K.K. (72) TERUHIKO SUGIMORI(3)  
 (51) Int. Cl. C08F279/06, C08F6/22, C08J3/16

**PURPOSE:** To attempt to reduce both operating cost for the equipment and its construction cost along with obtaining, in liquid medium, any size of titled powder of good properties, by delivering MBS resin latex through nozzle into coagulating solution at specific temperature.

**CONSTITUTION:** The objective power can be obtained by delivering (A) latex of thermoplastic resin with butadiene, styrene and methyl methacrylate as the monomer components totalling 90wt% or more through nozzle having many capillaries into coagulating solution at 40~80°C (e.g. aqueous solution of sulfuric acid). Said capillaries are preferably made of stainless steel.

**(54) NON-AQUEOUS DISPERSION-TYPE RESIN COMPOSITION**

(11) 60-127313 (A) (43) 8.7.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-93277 (22) 26.5.1983  
 (71) DAINIPPON TORYO K.K. (72) MASAOKI HAYASHI(1)  
 (51) Int. Cl. C08F291/00, C08F2/14, C09D3/727, C09D5/00//C08F291/00, C08F220:26

**PURPOSE:** To obtain titled composition capable of giving transparent cured coating film of good finished appearance and weatherability, by grafting specific monomer mixture, in the presence of specific vinyl resin dispersion stabilizer, to solvent-insoluble unsaturated polyester in a solvent.

**CONSTITUTION:** The objective composition can be obtained by subjecting, in the presence of (A) 30~80wt% of a solvent-soluble vinyl resin dispersion stabilizer derived from copolymerization between (i) N-alkoxymethylated  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated (hereafter merely referred as "unsaturated") carboxylic acid amide and (ii) a second unsaturated monomer, (I) 70~20wt% of a mixture consisting of 50~90wt% of a mixture made up of (B) unsaturated carboxylic acid hydroxyalkyl ester and (C) another unsaturated monomer and to graft polymerization, in an aliphatic hydrocarbon solvent dissolvable for each said monomer but insoluble for the component (D) and the polyester-modified vinyl copolymer produced. (D) 5~50wt% of a solvent-insoluble unsaturated polyester derived from (iii)  $\alpha,\beta$ -unsaturated dicarboxylic acid, (iv) another acid component and (v) polyhydric alcohol.

⑩ 日本国 許 庁 (J P)

⑪ 特 許 出 願 公 開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-127312

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月8日

C 08 F 279/06

6746-4J

6/22

7167-4J

C 08 J 3/16

7248-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂粉末の製造方法

⑯ 特 願 昭58-234676

⑰ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑱ 発 明 者	杉 森 輝 彦	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	田 尻 象 運	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	弘 中 章 夫	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	羽 原 英 明	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑲ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号	
⑲ 代 理 人	弁理士 吉 沢 敏 夫		

明 細 書

1 発明の名称

熱可塑性樹脂粉末の製造方法

2 特許請求の範囲

単量体成分としてブタジエン、スチレン及びメタクリル酸メタルの合計量が90重量%以上から構成される熱可塑性樹脂のラテックスを多数の細管を有する硬固ノズルより硬固液中に吐出せしめて粉体物性に優れた粉末を製造する際に硬固液の温度が40℃～80℃の範囲であることを特徴とする熱可塑性樹脂粉末の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は単量体成分としてブタジエン、スチレン及びメタクリル酸メタルの合計量が90重量%以上より構成される熱可塑性樹脂のラテックスを硬固ノズルより硬固液中に吐出せしめてラテックスを硬固する際に硬固液の温度が40℃～80℃の範囲であることを特徴とする熱可塑性樹脂粉末の製造方法に関するものである。尚、本明細書中ラテックスとは乳化重合によつ

て得られる、液と熱可塑性樹脂微粒子の混合物を指す。

重合反応により樹脂、染料、接着剤等を製造する高分子工業において用いられる重合手法は乳化重合法、塊状重合法、融液重合法および溶液重合法が主なものである。これらの重合手法のうち塊状重合法、融液重合法、および溶液重合法は夫々独自の短長所を有するものの重合挙動が非常に類似している為製造された重合体は類似の物性を有する。またこれ等三種の重合法は共重合組成をはじめとする重合体構造を設計する上で技術上あるいは操作上の困難を有し実用上多くの制約を受けるため、ある種の優れた機能をもつ樹脂を得ようとする場合に適用が難かしいことが多い。ところが、乳化重合法は乳化剤の使用により単量体を極めて小さい粒子状になしてこれを重合せしめるために前述の三種の重合法とは全く異つた重合機構を有し結果として自由な重合体 造の設計を可能にする。乳化重合法を操作面から見れば乳化剤使用による

泡立ちの対策や排水処理問題等の負担をかかえており、また品質面では乳化剤の重合体への混入等好ましくならざる問題が存在するが、乳化重合法は先にも述べた通り優れた機能を持つ樹脂の製造手法として有力な手法であり近年高付加価値樹脂の重合工程に盛んに利用されている。例えば本発明で使用する単量体としてブタジエン、スチレン及びメタクリル酸メチルの合計量が90重量%以上から構成される熱可塑性樹脂は一般にMBS樹脂と呼ばれ乳化重合法によつて製造される典型的な高機能性樹脂であり、単独で、あるいはポリ塩化ビニル樹脂等の樹脂と混合され広く使用されている。

このようにもわめて重要な重合手法である乳化重合法における熱可塑性樹脂の製造工程は通常乳化重合工程、凝固工程、洗浄脱水工程、乾燥工程及びペレット化工程で構成され製品はペレット状あるいは粉末状で出荷される。これらの各工程のうち乳化重合工程は製造される重合体の物性を決定する重要な工程であるが、この

工程が以降の工程に多大な影響を及ぼすことは殆どない。それは重合処方の如何に拘らず重合体が乳化液中の微粒子として得られ、且つ該乳化液の物性が重合処方に殆ど関係しないためである。ところが乳化重合工程に続く凝固工程は乳化液中の微粒状重合体を合一せしめて肥大化し、粉体としてこれを取り出す工程であつて、その手法により得られる粉体の性状が左右されるため脱水機、乾燥器、集塵器あるいは貯槽をはじめとする多くの機器のデザインが影響を受ける。つまり乳化重合による重合体の製造工程のデザインを決めるのは凝固工程であると言つても過言ではない。仮りに凝固工程で粒径が均一で球形に近く、微粉や粗大粒子がなく嵩比重や脱水性に優れた粉体を製造できるとしたら製造工程全体の操作性、作業性、工程安定性、エネルギーコスト、環境対策、省力化等に大きく貢献することは明白である。以上のように凝固工程は粉体の性状に拘るために熱可塑性樹脂の製造面で重要な工程として位置付けられる。

一方、後続の洗浄脱水工程、乾燥工程、及びペレット化工程は夫々ユニットプロセスとしての重要性はあるがこれらの工程の良否が他の工程へ多大な影響を及ぼすことは稀である。

従つて乳化重合法の適用にあつては重合手法の確立は言うに及ばず、凝固手法の確立あるいは開発は極めて重要なテーマである。しかしながら凝固手法に関してはどうか許容できる程度の粉体が安易に得られる理由からか、凝固機構が難解である理由からか、あるいは別の理由からか黙然としないが従来より研究開発の努力があまりなされなかつたようである。そのために現状の凝固技術あるいは凝固装置は旧態依然としたものであり、製造される重合体の粉末は不定形で粒径分布が広く粗大粒子が含まれる一方、多量の微粉末が含まれるのが常である。その結果重合体粉末の飛散に基き歩留りの低下、あるいは環境問題、粉末の低流動性に基き配管内あるいは貯槽出口での詰り、粉塵発生による作業環境の悪化、あるいは塵爆発の危険性

増大等好ましくならざる問題をかかえている。さらに粉末の嵩比重が小さく、しかも脱水時の脱水性が悪いため輸送あるいは貯蔵のコストが高く、且つ乾燥器で多大のエネルギーを消費している。

近年エネルギー価格が高騰するに及び製造コストの低減が問われる中で該コストに最も影響力の大きい凝固工程の重要性が認識され、該工程で得られる樹脂粉末の粉体物性を向上せしめるための手法が多く提案されるに至つた。ところで優れた粉体物性とは流動性が良いこと、噴流性が少ないこと、脱水性が良いこと、嵩比重が高いこと、微粉が無いこと及び粗大粒子が無いこと等が掲げられ、懸濁重合法で得られるパール状の粒子やガラスビーズ等が噴流性以外の点でこれらの条件をよく満たしていると言える。つまり外見的には粒度のよく揃つた球状に近い粒子からなる粉体が理想的である。かかる粉末を得るための手法としてこれまで提唱されているものは噴霧乾燥法または噴霧凝固法と呼ばべ

き手法に属するものであり前者は重合体ラテックスを懸状にして直接乾固し細い球状の粉末を製造する手法、後者は重合体ラテックスを凝固雰囲気中に噴霧し、同様の凝固体を製造する手法である。提案の中にはこれらの手法をさらに発展、改良させたものも当然ながら含まれているが、いずれにせよこれらの手法の共通点は気相を利用し懸滴の形状を固定化する手法であると言える。従つて得られる粉体粒子は懸滴の形状を反映し球形に近く粉体物性も従来型の凝固粉に比較し、それなりに改善されている。しかしながら平均粒径は非常に小さく従来言われている微粉の範疇に入るため微粉に起因する諸問題からは逃がれ得ない。これは空間における大粒径液滴の形状の保持、粒度分布の制御、滞留時間の制御等技術的に未解決の問題をかかえているためである。またこれらの手法は空間を利用することから外形の大きい装置を必要とするため多大な建設コストが必要であり、さらに噴霧乾燥法については重合体の1～3倍量の水

を蒸発せしめる必要から運転コストも莫大なものとなる。以上のような理由から重合体ラテックスより粉体物性に優れた粉粒体を製造する手法として噴霧乾燥法や噴霧凝固法と呼ぶべき手法は必ずしも凝固工程の優良な改善策とはなり得ていない。

しかるに最も優れた凝固工程ひいては最も優れた乳化重合による熱可塑性樹脂の製造工程とは前述の如き優れた粉体物性を有する粉粒体を製造できることに加えて運転コスト及び建設コストが安いことの3条件を満たす必要がある。

本発明者らはかかる観点に立ち、先に特願明56-73115をはじめとする幾つかの提案を行つたところであるがさらに鋭意研究を続けた結果本発明に至つた。

本発明は気相を利用することなく液中で粒径が任意な粉体を製造する方法に関するものであり若干の設備投資で大きな運転コストメリットをもたらすものである。

本発明は多数の細管を有する凝固ノズルを凝

固液に浸漬して単量体成分としてブタジエン、スチレン、及びメタクリル酸メチルの合計量が90重量%以上から構成される熱可塑性樹脂粉末を製造する際に凝固液の温度を40℃～80℃の範囲に調節することを特徴とする熱可塑性樹脂粉末の製造方法を提供するものである。

一般に重合体ラテックスに凝固剤を作用せしめて得られる凝固粒子は高温になる程堅固になり重合体のガラス転移温度近くで完全に固化し、さらに温度を高くすれば重合体はゴム状態へ移行する。従つて遠心力あるいは真空吸引力等の強い外力を重合体湿粉に作用せしめて固液を分離する脱水操作を行う場合は該操作に耐え得る程度の強度を重合体湿粉が有する必要から予め該湿粉を一定の温度に加熱してこれを固化しなければならぬ。しかるに従来より行なわれている凝固法においては粉体の性状を制御する必要から固化温度より数10℃低い一定の温度で凝固操作を行つた後に、得られたスラリーを固化温度以上に昇温する操作を行うのがである。

ところが本発明で言うように凝固ノズルより重合体を凝固液中に吐出せしめ粉体物性に優れた熱可塑性樹脂粉末を製造する方法においては該粉末の性状を決定する第1の要因は細管の内径であり、第2の要因は細管先端におけるラテックス流速と凝固液流速の相対速度であつて凝固液温度は殆どこれに関与しない。故に凝固液温度は任意に選定できるわけであるが前述の通り凝固スラリー中の凝固粒子の強度は凝固液温度と関連して変化するため低温度でしかも通常の取扱手法で本発明の操作を行えば凝固操作に続く加熱固化操作等の操作中あるいはこれらの装置を連結する配管中において粒子が機械的強度不足の理由から破砕され、その結果多量の微粉を発生する。従つて微粉の発生を避け凝固ノズルより吐出されて数珠状に形成された熱可塑性樹脂ラテックスの凝固粒子を破砕せずに良好な形状のまま固化するためには細心の注意を払つてスラリーを取扱うか、しくは以下の条件の下に通常の取扱をするか2つの方法があるが工

業の見地から後者が甚だ有利であることは説明に及ばない。つまりこの条件とは本発明でいう「凝固液温度40℃以上」ということであつて40℃未満の低温度の凝固液中で得られた凝固粒子は非常に軟弱であり通常の工業的取扱に耐えきれず固化する以前に破砕される結果得られた熱可塑性樹脂粉末中には多量の破粉が含有される。

また逆に凝固液温度を高めると凝固粒子はしだいに堅固になり、ついには完全に固化してしまふことになるが本研究者らが先に提案した特願昭57-154115号の如くMBS樹脂粒子が完全に固化する以前、つまり80℃以下の温度において樹脂自身の物性を改善する目的で凝固スラリーのpH調整等の処理を行う必要がある場合には凝固液温度は当然80℃以下でなければならぬ。さらに凝固液温度を80℃以上に調節すれば凝固ノズルより吐出したMBS樹脂のラテックスは数珠状に凝固したまま形状が固定され通常の撹拌あるいは輸送条件では単

一粒子が連結した数珠状のMBS樹脂が単一粒子に分割されないため、撹拌等の破砕力を強化するか新たに破砕機を設置する必要が生じる。従つて凝固液温度はMBS樹脂の固化温度である80℃以下であるのが好ましい。

さらに詳細に本発明を説明する。本発明で言う細管とは $L/D \geq 0.065 Re$  ( $L$ は管長、 $D$ は管内径、 $Re$ は管内ラテックス流に関するレイノルズ数)を満足するものであつて重合体ラテックス及び凝固液に対して化学的に安定なものであれば全て使用できる。そのような材質としてはステンレススチール、チタン、ハステロイ、貴金属等の金属類、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ABS樹脂、ポリアセチレン、ABS樹脂、フッ素樹脂等の樹脂類、セラミックス類、及びガラス類が適している。またこのような細管を有する凝固ノズルとは任意の形状をした基板に前述の細管を組付けたものであつて基板そ

の他の部材は細管同様の材質のものを使用できる。凝固液としては硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、亜硫酸等の酸類の水溶液；硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム等の多価金属塩類の水溶液を単独もしくは混合して用いることができる。さらに重合体ラテックスを凝固せしめる能力を有する薬品、例えばアルコール類等も上記の凝固液と同様に使用可能であることは言うまでもない。また本発明で使用する熱可塑性樹脂ラテックスは乳化重合法により製造された一般にMBS樹脂と呼ばれる重合体のラテックスであり、単量体成分としてブタジエン、スチレン及びメタクリル酸メチルの合計量が90重量%以上から構成される重合体のラテックスである。このようなMBS樹脂ラテックスを凝固する場合、凝固液と該ラテックスを接触せしめて得られるスラリー中の凝固粒子は80℃を境にして、これより高温側で固化してしまうので、本発明にかい

ては凝固液温度は80℃以下に調節しなければならぬ。

以下に実施例を掲げて本発明を具体的に説明する。実施例中の多は全て重量基準である。

#### 実施例1

幅50cm、深さ50cm、長さ2mのステンレススチール製凝固槽に0.5%の硫酸を含む凝固液を毎分80ℓの割合で該槽の後端より流し、先端よりオーバーフローした凝固液を100メッシュの金網で戸別した径50ℓの凝固液受器に受ける。凝固液受器中の凝固液はポンプを介して凝固槽に循環せしめ、運転中凝固反応によつて消費される硫酸及び凝固粒子に含まれて持ち出される水は補給して常に凝固液量及び硫酸濃度が変動しないように制御した。さらに凝固液受器に水蒸気を供給して凝固液を加熱しこれを75℃に制御した。次いで凝固槽に外径2mm、内径1mm、長さ90mmのガラス製細管25本を有する凝固ノズルを設置し、単量成分としてブタジエン40%、スチレン45%及びメタクリ

ル酸メチル15%から成されたMBS樹脂ラテックスを毎分300mlの割合で該ノズルに供給した。その結果MBS樹脂ラテックスは細管の先端より勢よく凝固液中に吐出し、数珠状に凝固しながら凝固液の流れに乗って凝固槽より排出したので流路に設置した金網でこれを捕集した。

次いで得られたMBS樹脂湿粉を別の攪拌槽に移し、水を加えてスラリーした後特願昭57-134115号記載の方法でpH調整を行いさらにスラリーの温度を85℃に昇温せしめてMBS樹脂粉末を固化し、さらに遠心脱水して水分17.7%(ドライベース)を含む湿粉を得た。

これを乾燥して得たMBS乾粉の粉体物性を測定したところ平均粒径は0.95 $\mu$ m、嵩比重は0.44、流動性指数は84、200メッシュ標準篩通過量は全体の0.39%であつた。尚本凝固操作を連続して24時間続けたがその間運転状態は非常に安定しており重合体微粉による凝

固液の白濁も認められなかつた。

#### 実施例2

実施例1と同一の凝固槽を用い0.4%の硫酸水溶液を含む凝固液を実施例1と同一の方法及び流量で凝固槽を循環させる。さらに実施例1と同様の方法で凝固液温度を60℃に調節するとともに運転に伴つて排出される水及び硫酸を補給する。以上のように調節された凝固槽に外径2.5mm、内径0.8mm、長さ70mmのポリカーボネート製細管50本を有する凝固ノズルを設置し、モノマー成分としてブタジエン50%、スチレン35%、メタクリル酸メチル12%及びアクリル酸ブチル3%から構成されるMBS樹脂のラテックスを毎分350mlの割合で該ノズルに供給した。その結果重合体ラテックスは実施例1と同様に細管の先端より凝固液中に勢よく吐出し、数珠状に凝固しながら凝固液の流れに乗つて、凝固槽より排出したのでこれを流路に設けた金網で捕集した。

得られたMBS樹脂湿粉を実施例1と同様の

方法でpH調整後85℃において固化後遠心脱水し水分15.8%(ドライベース)を含む樹脂湿粉を得た。さらに実施例1と同様に該湿粉を乾燥後粉体物性を測定したところ平均粒径は0.80 $\mu$ m、嵩比重は0.44、流動性指数は85、200メッシュ標準篩通過量は全体の0.17%であつた。尚本凝固操作を連続して56時間続けたがその間運転状態は非常に安定しており、ノズルの閉塞及び樹脂微粉による凝固液の白濁はいずれも認められなかつた。

#### 実施例3

外径100mm、高さ1mのガラス製凝固塔の底部に外径0.81mm、内径0.51mm、長さ100mmのステンレススチール製細管500本を有する凝固ノズルを設置し、各細管の間隙より毎分40mlの割合で0.5%の硫酸マグネシウムを含む温度45℃の凝固液を流した。該凝固塔の塔頂よりオーバーフローする凝固液は全量を固化槽へ導き該固化槽の温度を水蒸気を吹込む方法により84℃に調節した。

さて本凝固操作に設置した凝固ノズルに単量体成分としてブタジエン25%、スチレン50%及びメタクリル酸メチル25%より構成されるMBS樹脂のラテックスを毎分1lの割合で供給し凝固操作を行つた。その結果MBS樹脂ラテックスは細管の先端より勢よく凝固液中に吐出し数珠状に凝固しながら凝固液とともに凝固塔内を上昇し、塔頂より排出された。その後MBS樹脂粒子はスラリー状で凝固液と一緒に流下し固化槽へ入り、加熱固化されて該固化槽をオーバーフローしたのでこれを遠心脱水し、水分12.6%(ドライベース)を含む樹脂湿粉を得た。得られた湿粉を乾燥後、MBS樹脂粉末の粉体物性を測定したところ平均粒径は0.52 $\mu$ m、嵩比重は0.41、流動性指数は88、200メッシュ標準篩通過量は全体の0.21%であつた。

#### 比較例1

凝固液の温度を25℃に調節した以外は実施例1と同一の実験を行つた。その結果スラリー

の流路に設けた金網で凝固粒子の捕集は可能であり、8時間の連続運転中運転状態は良好でノズルの閉塞は認められなかつたものの凝固粒子はかなりの破砕を受け凝固液が重合体の液で白濁するとともに凝固槽その他のデッドスペース部において該液粉が浮上し蓄積した。また金網で捕集した凝固粉を実施例1と同一の方法で固化した後、これを遠心脱水したところ水分35.3% (ドライベース) を含む湿粉を得た。さらに該湿粉を乾燥後粉体物性を測定したところ平均粒径は $0.71\mu$ 、嵩比重は $0.55$ 、流動性指数は $81$ 、 $200$ メッシュ標準篩通過量は全体の $1.8\%$ であつた。そして流れのゆるやかないゆるデッドスペース部に蓄積した重合体の液粉を何らかの方法で除去しなければさらに長時間の安定運転は不可能のように思われた。

比較例2

攪拌機及び加熱器付容器に重合体ラテックスを滴下する従来よりの方法で凝固操作を行つた。まず実施例1と同一の凝固液5.4を前記容器に

入れ65℃に加熱昇温した後実施例1で使用したものと同一のラテックス5.4を強撹拌下にスラリー温度の低下がないようゆつくり注ぎ入れた。全てのラテックスを撹拌槽に投入した後槽内で形成されたスラリーを加熱し85℃に昇温して得たスラリー中の粒子は完全に固化しておりこれを遠心脱水して水分52.8% (ドライベース) を含む重合体湿粉を得た。これを乾燥して粉体物性を測定したところ平均粒径は $0.17\mu$ 、嵩比重は $0.26$ 、流動性指数は $74$ 、 $200$ メッシュ標準篩通過量は全体の $0.8\%$ であつた。尚本比較例の方法は従来より行なわれてきた方法である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 青 沢 敏 夫

